

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-254837

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl.

C01G 23/02

(21)Application number : 04-086161

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 10.03.1992

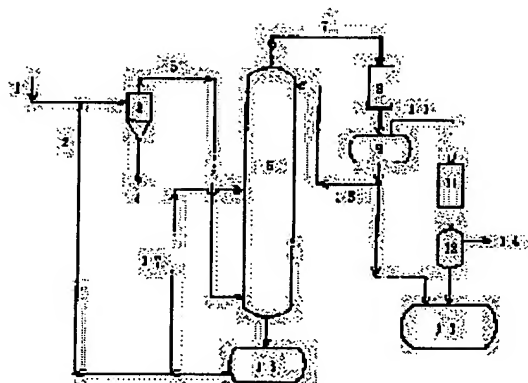
(72)Inventor : YAMAMOTO YASUYUKI

(54) PRODUCTION OF TITANIUM TETRACHLORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate various impurities in a purification tower by feeding a crude titanium chloride gas from the lower part of the separation and purification tower and simultaneously spraying a purified titanium chloride solution from the upper part of the tower.

CONSTITUTION: A crude titanium gas fed from a feeding pipe 1 is sprayed with a crude chloride solution from an intermediate tank 16 to deposit chlorides having boiling points having higher than that of the titanium chloride as solids, which are separated and discharged with a cyclone 3. A non-condensing gas and a crude titanium tetrachloride gas are charged into a separation and purification tower 6. The crude titanium chloride solution is fed from the lower part of the tower 6 to contact with the gases for removing the solid contents in the gases. The sufficiently solid content-removed crude titanium tetrachloride is transferred to the upper part of the tower 6 and brought into contact with a purified titanium tetrachloride solution fed and sprayed from a piping 15 to purify the crude titanium tetrachloride gas. The gas discharged from the tower tip is cooled with a water-cooled heat exchanger 8 to produce the purified titanium tetrachloride solution. A part of the produced purified titanium tetrachloride solution is returned to the tower 6 from a distribution tank 9 and the stored in a storage tank 13. The non-condensed part is also liquefied with a cooler 11 and recovered.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3247420

[Date of registration] 02.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254837

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 G 23/02

識別記号

D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-86161

(22)出願日 平成4年(1992)3月10日

(71)出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72)発明者 山本 康之

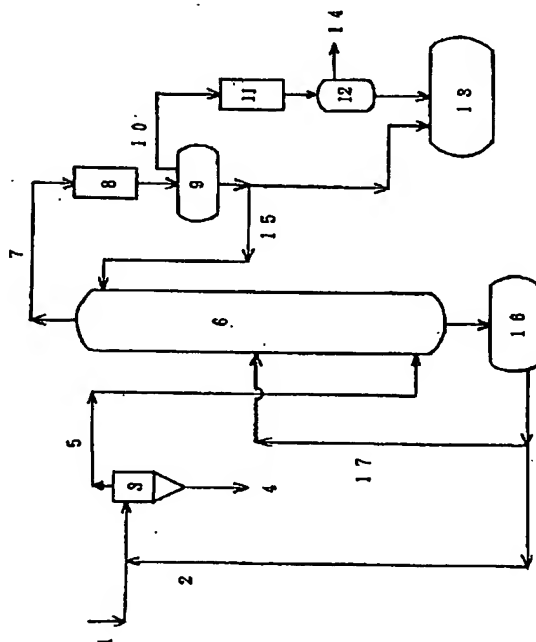
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(54)【発明の名称】 四塩化チタンの製造方法

(57)【要約】

【構成】チタン含有鉱石を塩素化して得られる粗四塩化チタンガスを精製して高純度の四塩化チタンを製造する方法であって、非凝縮性ガスを含有した粗四塩化チタンガスと精製四塩化チタン液とを分離精製塔において接触させて該粗四塩化チタンガスを精製する。

【効果】通常の蒸留精製で得られる四塩化チタンと同程度の純度を有する四塩化チタンが得られ、しかも、蒸留精製に使われる熱エネルギーが不要であるためエネルギーコストが低く、蒸留精製に使われるリボイラーなどの装置が不要となって精製工程が簡略化でき、スケーリングなどによる稼働率低下もなくなるなど、蒸留精製の方法に代わる簡便、かつ、工業的な方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン含有鉍石を塩素ガスと反応させて得られる粗四塩化チタンガスを分離精製塔内で四塩化チタン液と接触させて不純物を分離し、精製することを特徴とする四塩化チタンの製造方法。

【請求項2】チタン含有鉍石を塩素ガスと反応させて得られる粗四塩化チタンガスを分離精製塔内で粗四塩化チタン液と接触させ、次に精製四塩化チタン液と接触させて不純物を分離し、精製することを特徴とする四塩化チタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チタン含有鉍石を塩素化して得られる粗四塩化チタンを精製して高純度の四塩化チタンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】四塩化チタンは、二酸化チタン顔料や金属チタンの原料として、また、ジエン、 α -オレフィン、エチレンなどの重合触媒として用いられる有用なものである。一般に四塩化チタンは、チタン含有鉍石をコークスなどの還元剤の存在下に900~1100℃の温度で塩素ガスと反応させて得られる。こうして得られる四塩化チタンガスには、普通、鉍石中の不純物に由来する種々の塩化物、細粒化した鉍石、コークス、一酸化炭素、二酸化炭素などが含まれており、このために粗四塩化チタンと称されている。この粗四塩化チタンガスは、たとえば、200℃近くに冷却してガス中に含まれる不純物の塩化物ガスを固体状物として析出させ、他の懸濁固体状不純物と共に固-気分離器で分離、除去し、その後、四塩化チタンの沸点以下の温度にまで冷却して四塩化チタンを液化し、一酸化炭素、二酸化炭素などの副生ガスを分離、除去した後、次いで、該四塩化チタン液を蒸留して精製するのが普通である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の蒸留精製による方法では、四塩化チタン液を沸騰させるのに多量の熱エネルギーが必要となるため、熱エネルギーを余り必要としない、より低コストの製造方法が望まれている。また、前記の蒸留精製による方法では、蒸留精製工程内に残留した不純物が設備や配管などを閉塞したりするなどの問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、高純度の四塩化チタンの製造法、特に粗四塩化チタンの精製方法に関する。本発明者等は、従来の蒸留精製の方法に代わる簡便、かつ、工業的な方法を種々検討した結果、チタン含有鉍石を塩素化して得られる非凝縮性ガスを含有した粗四塩化チタンガスを分離精製塔の下部から導入し、上部から精製四塩化チタン液を散布し、より望ましくは、該分離精製塔の中間部からも粗四塩化チタン液を散布して

粗四塩化チタンガスと接触させることにより、粗四塩化チタンガスに同伴した非凝縮性ガスが存在した状態でも粗四塩化チタンガスに含まれている各種の不純物を分離精製塔内で分離することができることを見出し、本発明に到達したものである。従来法では、粗四塩化チタンガスの凝縮工程と粗四塩化チタン液の蒸留工程などの複数の工程で処理していたため、工程が複雑になったり各設備や配管の閉塞の問題を抱えていた。さらに、粗四塩化チタンガスを一旦液化し、その後、加熱、蒸発させて蒸留していたために多量の熱エネルギーを必要としていたが、本発明によれば、分離工程と蒸留工程とを一体化した分離精製塔を用い、この中に導入する粗四塩化チタンガスのもつ顕熱、潜熱を利用することができるので、蒸留精製に使われる熱エネルギーが不要となってエネルギーコストを低くすることができ、また、蒸留精製に使われるリボイラーなどの装置が不要となるため精製工程が簡略化できる。すなわち、本発明は、チタン含有鉍石を塩素ガスと反応させて得られる粗四塩化チタンガスを分離精製塔内で四塩化チタン液と接触させて不純物を分離し、精製することを特徴とする四塩化チタンの製造方法であり、粗四塩化チタンを簡便に、かつ、工業的に精製して高純度の四塩化チタンを製造する方法を提供するものである。

【0005】本発明において、粗四塩化チタンガスは、チタン含有鉍石を塩素ガスで塩素化して生じる通常700~900℃の高温ガスを150~250℃程度まで冷却したガスであり、これには、チタン含有鉍石中に含まれる不純物に由来する各種の塩化物の他に、一酸化炭素、二酸化炭素、塩化水素、窒素などのガス状不純物や未反応のチタン含有鉍石や還元剤などの固体状不純物が含まれている。本発明では、種々の不純物を含有した状態の粗四塩化チタンガスを分離精製塔の下部から導入し、該分離精製塔の上部から四塩化チタン液を散布して粗四塩化チタンガスと接触させることにより、不純物を含まない高純度の四塩化チタンガスを該分離精製塔の頂部より回収する。特に、本発明においては、分離精製塔の上部から精製四塩化チタン液を散布し、該分離精製塔の中間部から粗四塩化チタン液を散布することにより、より効率的に不純物を分離することができる。

【0006】前記の精製四塩化チタン液とは、例えば本発明の分離精製塔から排出する高純度四塩化チタン液であり、普通四塩化チタン濃度が99.5重量%以上のものである。また、粗四塩化チタン液とは、例えば塩化炉で生成する粗四塩化チタンガスを凝縮、液化して得られるものであり、不純物を含む、低純度の四塩化チタン液である。精製四塩化チタン液の分離精製塔への散布量は、粗四塩化チタンガスの導入量、粗四塩化チタンガスの温度、粗四塩化チタンガスに含有する不純物量、分離精製塔内の圧力、分離精製塔出口温度、精製四塩化チタン液の温度などにより適宜設定することができる。

【0007】本発明においては、分離精製塔の上部から四塩化チタン液を散布し、分離精製塔の下部から導入した粗四塩化チタンガスと接触させる。より望ましくは、まず分離精製塔の中間部から粗四塩化チタン液を散布して分離精製塔の下部から導入した粗四塩化チタンガスと接触させて該粗四塩化チタンガスに懸濁した固体状不純物を除去し、引続き、分離精製塔の上部から散布する精製四塩化チタン液に接触させて高沸点化合物を除去するのが工業的であり、望ましい。なお、チタン含有鉱石を塩素化して得られた粗四塩化チタンガスは、分離精製塔に導入する前に、サイクロンなどで固-気分離して、粗四塩化チタンガスに懸濁した固体状不純物をできるだけ除去しておくことが好ましい。

【0008】分離精製塔から排出される精製四塩化チタンガスには一酸化炭素、二酸化炭素などの非凝縮性ガスが同伴しているので、この後0〜30℃の温度に冷却して精製四塩化チタンガスを凝縮液化させ、非凝縮性ガスと分離する。このように精製して得られた四塩化チタン液は回収され、一部は分離精製塔の上部に還流液として循環使用される。

【0009】次に、本発明を図面に従って説明する。図1は、本発明に関する四塩化チタンの分離精製装置の主要部分を示す。チタン含有鉱石を塩素ガスと反応して得られた粗四塩化チタンガスは、高温であると同時に一酸化炭素、二酸化炭素、塩化水素、窒素などのガスや鉱石、コークスの微粉その他塩化物等の不純物を含んでいる。供給管1で導入された粗四塩化チタンガスは、中間タンク16より送られてきた粗四塩化チタン液をスプレーされて急速に冷却され四塩化チタンより高沸点側にある塩化物を固体として析出させ、サイクロン3にて大部分の固形分を分離し排出せしめる。しかし、微細な粒子は完全に分離されず一部はそのまま非凝縮性ガス、粗四塩化チタンガスと共に分離精製塔6に入る。分離精製塔の下部では粗四塩化チタン液が中間タンク16より配管17を通して循環されており、分離精製塔6に入った粗四塩化チタンガスは、この粗四塩化チタンの循環液と十分接触し、ガス中の固形分を液中に捕捉する。前記循環液に捕捉された固形分は、配管2を通り粗四塩化チタンガス中にスプレーされ、サイクロン3より系外に排出される。なお、粗四塩化チタンの循環液の配管17には熱交換器を設置する必要がなく、また、分離捕捉すべき固形分の量により、粗四塩化チタン液の流量を自由に調節することができる。

【0010】分離精製塔の下部で十分に固形分を除かれた粗四塩化チタンガスは、非凝縮性ガスと共に分離精製塔上部の精製部へ移行し、配管15から供給、散布される精製四塩化チタン液と接触しながら精製される。塔頂より流出したガスは、配管7を通り水冷熱交換器8で冷却され精製四塩化チタン液となる。得られた精製四塩化チタン液の一部は分配タンク9より分離精製塔へ還流さ

れ、残部はストレージタンク13に貯えられる。分配タンク9で分離された非凝縮ガスにはまだ四塩化チタンガスが含まれているので、冷凍機により冷却されたブラインクーラー11を通じて、四塩化チタンを完全に凝縮、液化させ、回収し、一方非凝縮性ガスはガス分離器12を通して適当な処理設備に送られる。

【0011】不純物の影響でパイプ、タンク等の設備に腐食が発生する場合、またはバナジウム不純物の除去が不完全な場合は、中間タンク16または循環配管17に水、石鹼、油などを添加してもよい。

【0012】

【実施例】

実施例

チタン含有鉱石を塩素ガスと反応して得られた粗四塩化チタンガスに120℃の温度の粗四塩化チタン液10318Kg/h rを配管2より散布して、粗四塩化チタンガスを200℃の温度に冷却した後、サイクロン3に導入し固形分を分離し、引続き、分離精製塔（直径1m、高さ15.7m）の下部に導入した。分離精製塔の中間部には、120℃の温度の粗四塩化チタンの循環液が100m³/h rの流量で配管17を通して供給、散布され、さらに40℃の温度の精製四塩化チタンの循環液が10002Kg/h rの流量で分離精製塔の上部から配管15を通して供給、散布され、導入された該粗四塩化チタンガスと接触して粗四塩化チタンガスが精製された。分離精製塔の塔頂から排出された精製四塩化チタンガスの温度は126℃であった。次に、分離精製塔の塔頂から排出された精製四塩化チタンガスを水冷熱交換器8に導入して凝縮させ、さらに、未凝縮の精製四塩化チタンガスをブラインクーラー11に導入して凝縮、液化させ、ストレージタンク13より本発明の四塩化チタン液（試料A）を回収した。

【0013】比較例

実施例と同様に、チタン含有鉱石を塩素ガスと反応して得られた粗四塩化チタンガスに120℃の温度の粗四塩化チタン液10318Kg/h rを散布して、粗四塩化チタンガスを200℃の温度に冷却した後、サイクロンで固体状不純物を分離、除去した。引続き、粗四塩化チタンガスを冷却塔に導入し、この中で粗四塩化チタン液と接触させて凝縮、液化させ、非凝縮性ガスを分離した。次いで、得られた粗四塩化チタン液を通常の蒸留精製操作にて精製し、四塩化チタン液（試料B）を回収した。

【0014】前記の実施例および比較例で得られた試料A、Bをそれぞれ分析した。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明で得られた四塩化チタン液Aは、従来の方法である比較例で得られた四塩化チタン液Bと同程度の純度を有するものであった。なお、本発明で得られた四塩化チタンを気相酸化して得られた二酸化チタン顔料は、従来の方法で得られた四塩化チタン

を気相酸化して得られたものと同程度の顔料特性を有するものであった。比較例においては、粗四塩化チタンガスをまず冷却塔（分離塔）で処理し、引続き、蒸留精製処理するのに対し、実施例では分離精製塔のみで処理す*

※ることができるので、精製設備が簡略化されると共に熱エネルギーコストの大幅な削減ができた。

【0015】

【表1】

	試料	不純物含有量 (ppm)					
		Fe	V	Sn	Al	Ga	Cr
実施例	A	0.1	0.2	151	104	21	9
比較例	B	0.3	0.1	147	99	29	10

【0016】

【発明の効果】本発明は、チタン含有鉱石を塩素化して得られる粗四塩化チタンガスを精製して高純度の四塩化チタンを製造する方法であって、非凝縮性ガスを含有した粗四塩化チタンガスと四塩化チタン液とを、分離塔と蒸留塔とを一体化した分離精製塔において接触させて、粗四塩化チタンガスのもつ顕熱、潜熱を利用して直接精製する方法であり、通常の蒸留精製で得られる四塩化チタンと同程度の純度を有する四塩化チタンが得られる。しかも、蒸留精製に使われる熱エネルギーが不要であるためエネルギーコストが低く、蒸留精製に使われるリボイラーなどの装置が不要となって精製工程が簡略化で ※

※き、スケーリングなどもなくなるなど、通常の蒸留精製の方法に代わる簡便、かつ、工業的な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】四塩化チタンの精製装置の主要部分を示した説明図である。

【符号の説明】

- 1 粗四塩化チタンガス供給管
- 3 サイクロン
- 6 分離精製塔
- 8 水冷熱交換器
- 11 ブラインクーラー

【図1】

